

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020040011381 A
(43)Date of publication of application: 05.02.2004

(21)Application number: 1020030052242
(22)Date of filing: 29.07.2003

(71)Applicant: DAINICHISEIKA COLOR
& CHEMICALS MFG
CO., LTD.
(72)inventor: NAKAMURA MICHIEI
YOSHIKAWA SACHIO
TAKIZAWA MINORU
FUJITA TOSHIYASU
DOI SEIJI
KIHARA NOBUHIRO

(51)Int. Cl. H01M 10 /40

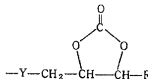
(54) ELECTROLYTE COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is an electrolyte composition for batteries or electric double layer capacitors, which can be industrially produced with ease and in safe and have ion conductivity close to those of organic-solvent-based electrolytes. CONSTITUTION:

The electrolyte composition comprises (A) a polymer component and/or (B) an oligomer component, and (C) an electrolyte component. Particularly, the polymer component(A) is (A-1) a (co)polymer containing at least one cyclocarbonate group of the formula (1), obtained by reacting carbon dioxide with a (co)polymer, which contains at least one epoxy group, and/or (A-2) a (co)polymer obtained by (co)polymerizing a monomer containing at least one cyclocarbonate group of the formula (1), which is obtained by reacting carbon

dioxide with a monomer containing at least one epoxy group. The oligomer component(B) is an oligomer containing two or more cyclocarbonate groups of the formula (1), obtained by reacting carbon dioxide with an oligomer, which contains two or more epoxy groups in a molecule. In the formula (1), Y represents a connecting group to the backbone of the corresponding (co)polymer (A-1) or (A-2), and R represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 3 carbon atoms.



copyright KIPO 2004

Legal Status

Date of request for an examination (20050804)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (application)

Date of final disposal of an application (00000000)

Patent registration number ()

Date of registration (00000000)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷
H01M 10/40

(11) 공개번호 10-2004-0011381
(43) 공개일자 2004년02월05일

(21) 출원번호 10-2003-0052242
(22) 출원일자 2003년07월29일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00221903 2002년07월30일 일본(JP)

(71) 출원인 다이니치 세이카 교교 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 류오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메 7만 6고

(72) 발명자 나카무라미치에이
일본국도쿄도류오쿠니혼바시바쿠로초1초메7만6고다이니치세이카교교가부시키키가이샤내
요시카와사치오
일본국도쿄도류오쿠니혼바시바쿠로초1초메7만6고다이니치세이카교교가부시키키가이샤내
다카자와미노루
일본국도쿄도류오쿠니혼바시바쿠로초1초메7만6고다이니치세이카교교가부시키키가이샤내
후지타도시아스
일본국도쿄도류오쿠니혼바시바쿠로초1초메7만6고다이니치세이카교교가부시키키가이샤내
도이세이지
일본국도쿄도류오쿠니혼바시바쿠로초1초메7만6고다이니치세이카교교가부시키키가이샤내
기하라노부히로
일본국오사카후시카이시오노시바초23후다이타쿠샤3-74

(74) 대리인 강일우
홍기천

특사청구 : 없음

(54) 전해질조성물

요약

공업적으로 용이하고 또한 안정히 제조할 수 있고, 또한 유기용제계전해질에 가까운 이온전도성을 갖는 고분자이온 전도매체 및 /또는 올리고머이온전도매체.

이온전도매체로서, 고리형상 카보네이트기를 함유하는 (공)중합체 또는 올리고머를 사용한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 전지 혹은 전기 2중층 캐패시터(이하 단순히 '캐패시터'라고 하는 경우가 있다)용 전해질조성물, 해당 조성물로 이루어지는 막, 그것들을 사용한 전지 혹은 캐패시터, 상기 조성물의 이온전도매체로서 사용하는 (공)중합체 또는 올리고머의 제조방법, 및 해당 방법에 의해 제조된 (공)중합체 또는 올리고머에 관한 것이다.

근년 정보기술(IT)의 발전에 따라, 전자기기의 소형화 및 경량화가 눈부신게 발전하고, 특히 노트북형 퍼스널 컴퓨터나 퍼스널 디지털 어시스턴트(휴대정보단말)의 보급이나, 시계, 휴대 라디오, 휴대카세트플레이어, 휴대팩팩트디스크 플레이어, 비디오카메라, 휴대전화, 디지털카메라 등의 휴대기기류의 수요가 확대되고 있다.

이들 전자기기류의 소형화 및 고성능화에 맞추어, 전원으로서 사용되는 리튬이온 2차전지는 있어서도, 박형화, 경량화, 소형화 및 고성능화가 요구되고 있다. 상기 전지는 단위부피당의 에너지밀도가 높고, 전압이 높은 것 이외에도, 전지의 중량이 다른 전지에 비하여 가볍기 때문에, 휴대용 전자기기의 소형 경량화 및 장 시간의 사용에 바람직하다는 특징을 갖는다. 또한, 상기 전지는, 에너지밀도 및 출력밀도도 가장 높고, 소형화가 가능하기 때문에, 니켈수소전지와 동시에, 하이브리드차나 전기자동차에 구동전지로서 탑재하는 시도가 이루어지고 있다.

종래의 리튬이온 2차전지는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트등의 유기용제를 이온전도매체로서 사용했었지만, 경량화, 박형화 및 안전성의 향상을 위해 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리불화올레핀 등을 이온전도매체로서 사용한 고분자 전해질을 사용한 고분자 리튬이온 2차전지가 개발되고 있다.

그러나, 이들의 고분자이온전도매체를 사용한 전지는, 경량화, 박형화 및 안전성의 향상이라는 면에서는 대단히 효과적이지만, 유기용제를 이온전도매체로서 사용한 전지에 비교해서 전기로서의 가장 중요한 성능인 리튬이온의 이동에 의한 비(比)이온전도도는 충분하지 않고, 더욱 개선이 요망되고 있다.

또한, 카보네이트기를 갖는 유기고분자를 이온전도매체로서, 또한 전해질성분으로서 금속염을 함유하는 고분자 전해질에 제안되어 있다(특허문헌 1). 상기 고분자 이온전도매체의 단량체로서는 비닐에틸렌카보네이트나 에틸렌카보네이트메타크릴레이트, 에틸렌카보네이트 폴리메틸렌글리콜메타크릴레이트 등의 예를 들 수 있고, 비닐에틸렌카보네이트 단독중합체를 함유하는 고분자 전해질류의 이온전도도로서, 25℃에서 $2.3 \times 10^{-4} \sim 9.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이 측정되어, 바람직한 결과를 얻고 있다.

그러나, 에틸렌카보네이트 메타크릴레이트나 에틸렌카보네이트 폴리메틸렌글리콜메타크릴레이트의 합성방법으로서, 에폭시메타크릴레이트나 에폭시폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트를 탄산수소나트륨에 의해 가수분해하여 에틸렌디메타크릴레이트나 에틸렌디올폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트로 하여, 이들에 디크로메탄 중에서 3배당량의 트리프로젠 ($\text{CCl}_3 \text{O-CO-OCCl}_3$) 을 반응시켜, 고리형상 카보네이트기를 생성시키고 있다.

상기 반응에서는, 디올과 트리프로젠이, 함께 2관능성기이기 때문에, 부반응으로서 선형상의(즉, 고리형상이 아닌) 카보네이트결합이 형성되거나, 단량체끼리에서의 2분자반응이나 중축합반응이 일어나고, 한편, 중합체로서는 분자사이의 가교반응을 일으킬 가능성이 크다. 또한, 여기서 사용되고 있는 트리프로젠은 유해성이나 부식성을 갖고 있고, 공업적으로 사용하는 데에 있어서는, 안전성의 점도나 작업환경의 정비, 폐기물의 처리를 완전히 해야만 한다. 따라서, 고분자 전해질을 공업적으로 대량으로 사용하기 위해서는, 상기 전해질은, 그 합성방법이 용이하고, 부반응이 적고, 수율이 좋고, 또한 경제적으로 염가에 제조 가능한 것이 필요하다.

<특허문헌 1>

일본 특허공개 평성 6-223842호 공보

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은, 공업적으로 용이하고 또한 안전하게 제조할 수 있고, 또한 유기용제 전해질에 가까운 이온전도성을 갖는 고분자이온전도매체 및 /또는 올리고머 이온전도매체를 포함하는 전해질조성물, 해당조성물로 이루어지는 막, 그것들을 사용한 전지 혹은 캐패시터, 상기 조성물의 이온전도매체로서 사용하는 (공)중합체 또는 올리고머의 제조방법, 및 해당 방법에 의해 제조되는 (공)중합체 또는 올리고머를 제공하는 것이다.

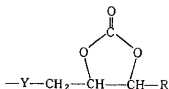
발명의 구성 및 작용

상기 목적은 이하의 본 발명에 의해서 달성된다. 즉, 본 발명은, 한 실시형태에 있어서, 고분자성분(A) 및 /또는 올리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하는, 전지 혹은 캐패시터를 전해질 조성물에 있어서,

상기 고분자성분(A)이, 적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 (공)중합체에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 하기식(1)으로 나타나는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 속쇄(側鎖)로서 함유하는 (공)중합체(A-1) 및/또는 적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 단량체에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 단량체를 (공)중합시켜 얻어진 하기 식(1)로 나타나는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 (공)중합체(A-2)로서,

상기 올리고머성분(B)이, 분자중에 2개 이상의 에폭시기를 함유하는 올리고머에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 분자중에 2개 이상의 하기 식(1)으로 나타나는 고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머인 것을 특징으로 하는 전해질 조성물을 제공한다.

식(1)



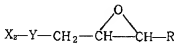
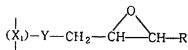
(상기 식 중의 Y는, 상기의 대응하는 (공)중합체(A-1) 또는 (A-2) 또는 올리고머의 주쇄(主鎖)에 대한 연결기이고, R은, 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

[발명의 실시의 형태]

다음에 바람직한 실시의 형태를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 본 발명의 전지 혹은 캐패시터를 전해질 조성물은, 필수성분으로서 고분자성분(A) 및 /또는 올리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하고 있다.

본 발명에서는 상기 고분자성분(A)으로 하여, 상기 (공)중합체(A-1) 및 /또는 상기 (공)중합체(A-2)가 사용된다. 상기 (공)중합체(A-1)의 바람직한 1에는, 하기 식(2)으로 나타나는 반복단위를 적어도 1개 갖는 (공)중합체에, 이산화탄소를 반응시키는 것에 따라, 에폭시기를 고리형상 카보네이트기로 변환시킨 (공)중합체이다. 또한, (공)중합체(A-2)의 바람직한 1에는, 하기 식(3)으로 나타나는 단량체에, 이산화탄소를 반응시키는 것에 의해 에폭시기를 고리형상 카보네이트기로 변환시킨 단량체로 이루어지는 (공)중합체이다. 본 발명에서는, 하기의 식(2) 또는 (3)으로 나타나는 바람직한 (공)중합체에 한정되지 않고, 측쇄에 수산기나 카르복실기 등의 반응성기를 갖는 다른 (공)중합체, 예를 들면, 아릴알콜, 히드록시알킬(메타)아크릴레이트 등을 공단량체로 하는 공중합체도 사용할 수 있다. 또한, 상기 고분자성분(A)은, 비가교(공)중합체 및 /또는 가교(공)중합체일 수 있다.

식(2) 식(3)



(상기 식 중의 X₁는 α, β-불포화카르본산의 중합잔기들, X₂는 α, β-불포화카르본산의 반응잔기들, Y는 연결기들, R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

또, 본 발명에 있어서 「(공)중합체」라 함은, 상기 식(3)으로 나타나는 단량체의 단독중합체, 및 상기 식(3)으로 나타나는 단량체와, 그 단량체와 공중합가능한 다른 단량체와의 공중합체의 쌍방을 의미한다. 또한, α, β-불포화카르본산으로서, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레인산, 푸마르산 및 이타콘산으로 이루어지는 공으로부터 선택된 적어도 1종을 들 수 있다. 또한, 상기 식(2) 및 (3)에 있어서, 연결기로서의 Y는, -CO-O- 또는 -O-기인 것이 바람직하다. 바람직한 구체예로서, 예를 들면 상기 적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 (공)중합체가, 글리시딜 메타크릴레이트의 단독중합체, 또는 글리시딜 메타크릴레이트와 다른 단량체와의 공중합체를 들 수 있다.

본 발명의 주된 특징점은, 상기 고분자성분(A), 즉, 상기 (공)중합체(A-1) 및/또는 상기 (공)중합체(A-2)종의 적어도

1개의 고리형상 카보네이트기 또는 올리고머성분(B)(후술)이 갖는 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를, 예폭시기에 이산 화합물을 작용시키 형상하는 점에 있다. 이 मामले에 의하면, 고리형상 카보네이트기의 생성에 있어서, 예폭시기와 이산화탄소의 반응이 용이하고, 부반원이 적어 고수율로 고리형상 카보네이트기가 생성하고, 게다가 종래 기술과 같이, 유해한 물질을 사용할 필요가 없기 때문에, 공업적으로 대단히 유리하다.

상기 식(2)의 반복단위를 적어도 1개 포함하는 (공)중합체, 또는 상기 식(3)의 단량체중의 적어도 1개의 예폭시기, 또는 상기 올리고머중의 2개 이상의 예폭시기, 이산화탄소에 의한 고리형상 카보네이트화반응은, 촉매의 존재하에서 상압 내지 가압하에서 약 50℃~120℃의 반응온도에서 상기 예폭시기를 함유하는 (공)중합체, 단량체, 올리고머, 또는 그들의 유기용제용액등의 내에 이산화탄소를 붙여넣는 방법으로 실시할 수 있다.

사용하는 촉매로서는, 예를 들면, 알칼리금속할로젠염류, 예를 들면, 브롬화리튬, 염화리튬, 옥소화리튬 등; 제 4 급, 알도놀염, 예를 들면, 테트라에틸알루미늄 클로라이드, 테트라에틸알루미늄 부톡사이드 등, 포스핀계 화합물, 예를 들면, 트리페닐포스핀 등; 아민류, 예를 들면, 1,8-디아자비시플로[5, 4, 0]-7-온테센, 1,4-디아자비시플로[2,2,2]옥탄, 4-디에틸아미노피리딘 등을 들 수 있다. 이들의 촉매는 예폭시기의 0.1~50 몰%, 바람직하게는 0.5~20 몰%의 범위 로 사용하는 것이 바람직하다.

예폭시기를 갖는 (공)중합체의 예폭시기를 고리형상 카보네이트기로 변환하는 경우에는, 해당 (공)중합체의 용제용액의 상태, 용제로 용유시킨 폴리머셀의 상태 혹은 고체의 분말상태로, 이산화탄소와 반응시켜, 고리형상 카보네이트기를 갖는 (공)중합체를 얻을 수 있다. 예폭시기를 갖는 단량체 혹은 예폭시기를 갖는 올리고머의 경우에는, 그들의 용제용액, 용제현탁액, 혹은 무용제하에서 사용하더라도 예폭시기의 고리형상 카보네이트화를 행할 수 있다.

이상의 예폭시기의 고리형상 카보네이트화는, 반응의 진행상태를 적외흡수 스펙트럼으로 감시하면서 하는 방법이 간편하다. 즉, 반응의 진행에 따라, 예폭시기에 특징적인 910cm⁻¹의 적외선흡수가 감소하고, 고리형상 카보네이트기에 특징적인 1,800cm⁻¹의 적외선흡수가 강하게 나타나는 현상에 의해서 반응을 감시할 수가 있다. 그 외, 이산화탄소의 흡수에 따르는 생성물의 중량증가에 의해서 반응을 감시하는 방법, 예폭시기함유량을 적정법(滴定法)으로 정량하여 반응을 감시하는 방법, ¹H-NMR을 사용하여 예폭시기에 연유되는 3~4ppm의 케비칠 시프트의 흡수가 감소하여, 고리형상 카보네이트기에 연유되는 4.5ppm 부근 및 5.2ppm의 케비칠 시프트의 흡수의 증가에 의해서 반응을 감시하는 방법 등도 유용하다.

예를 들면, 폴리글리시딜 메타크릴레이트의 디메틸포름아미드(DMF)용액으로, 촉매로서 트리페닐포스핀-옥소화리튬을 폴리글리시딜 메타크릴레이트중의 예폭시기에 대하여 1.5몰%사용하여, 120℃에서 24시간, 상압에서 이산화탄소를 반응시킨 경우, 예폭시기의 고리형상 카보네이트기에의 변환율은, 상기 ¹H-NMR 및 적정법으로 반응을 감시하여 행하면, 거의 99%~100%이고, 상기 변환이 정량적으로 행하여진다. 이와 같이 본 발명에서는, 반응이 정량적(정, 고수율)으로 행해지는 동시에, 사용하는 반응제가 이산화탄소이기 때문에, 고리형상 카보네이트기의 생성 시에, 인체에 대한 독성이나 반응장치에 대한 부식성 등의 위험성이 없고, 특별한 장치를 요하지 않고, 수율 좋게 고리형상 카보네이트기에서의 변환이 달성된다.

상기한 바와 같이, 종래 기술에 있어, 트리포스겐이나 포스젠 등의 2관능성화합물을 디올기를 갖는 중합체에 반응시키는 경우에는, 고리형상 카보네이트기의 생성과 동시에 중합체분자 사이에 카보네이트결합에 의한 가교가 일어나고, 디올기를 고리형상 카보네이트기로 효율적으로 변환하는 것은 불가능에 가까웠다. 또한, 트리포스겐이나 포스젠 등을 디올기를 갖는 원로단량체와 반응할 때에는, 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체의 생성과 동시에, 원로 단량체의 수산기와 반응하여 선형상 카보네이트결합의 생성에 의한 원로단량체의 이량체, 나아가서는 다량체의 폴리 카보네이트를 생성할 가능성이 크다. 따라서, 이 경우에는, 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체를 분리하는 추가공정이 필요하고, 목적물의 수율은 낮았지만, 본 발명에서는 이러한 과제가 충분히 해결되고 있다.

본 발명에 있어서는, 상기 고분자성분(A)으로서, 본 발명의 전해질조성물의 전도도를 저하시키지 않기 때문에, 고리형상 카보네이트기의 함유량이 높은, 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체의 단독중합체가 바람직하지만, 후술하는 바와 같이 본 발명의 전해질조성물로 이루어지는 막의 유연성, 강도 및 연화점 또는, 겔의 강도 및 연화점 등의 본 발명의 전해질조성물로 이루어지는 막이나 겔의 물성의 향상이나, 후술의 유기용제에 대한 용해성, 전해질조성물을 다량상으로 하는 경우에 사용하는 형상유지제(후술), 전극, 세퍼레이터 등에 대한 필착 성이나 친화성 등을 향상시키기 위해서, 고분자성분(A)은, 예폭시기(나중에 고리형상 카보네이트기로 변환된다) 또는 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체단위와 다른 단량체(공단량체)단위를 포함하는 공중합체로 할 수 있다.

상기의 공단량체로서는, 예를 들면, 알킬(탄소수 1~23)(메타)아크릴레이트, 헥시드실알킬(탄소수 2~4)(메타)아크릴레이트, 알콕시(탄소수 1~4) 알킬(탄소수 2~4)(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 알콕시(탄소수 1~4) 폴리에틸렌옥시(메타)아크릴레이트, (메타) 아크릴로니트릴, (메타)아크릴산 등이 바람직하다. 폴리 에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 알콕시(탄소수 1~4) 폴리에틸렌옥시(메타)아크릴레이트 등은, 공중합후에 있어서도 상기 단량체의 폴리에틸렌글리콜 세그먼트가 가소제와 동시에 도전성을 갖고, 공중합한 경우에도 얻어지는 공중

합체의 도전성을 실질적으로 손상하는 일없이, 공중합체에 가소성이나 유기용제에 대한 용해성을 부여할 수가 있다. 또, 본 명세서에 있어서 「(메타)아크릴레이트」라 함은, 「아크릴레이트」 및 「메타크릴레이트」의 쌍방을 의미한다.

이들의 공단량체는 각각 여러가지 형태로 사용가능하다. 상기의 공중합체(A-1)의 경우는, 예측시기를 갖는 단량체의 공단량체로서 사용하고, 얻어진 공중합체에 있어서, 상기한 바와 같이 하여 예측시기를 고리형상 카보네이트기로 변환한다. 이 경우, 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체단위는, 공중합체의 전단량체단위의 약 20%를 이상을 차지하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 공중합체(A-2)의 경우는, 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체와 상기의 공단량체를 공중합하여, 고리형상 카보네이트기를 갖는 공중합체로 할 수 있다. 이와 같이 공단량체를 사용하여 공중합체로 하는 경우에는, 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체단위는, 공중합체의 전단량체단위의 약 20%를 이상을 차지하는 것이 바람직하다. 이상과 같은 고분자성분(A)의 중량평균분자량은 약 10,000~5,000,000의 범위가 바람직하다.

또한, 본 발명에서는, 본 발명의 전해질조성물을 전해상으로 할 필요가 있는 경우에는, 상기 고분자성분(A)의 분자량을 대단히 크게 하여, 해당조성물이 용제를 흡수하더라도 유동성을 나타내지 않도록 할 수가 있다. 상기 고분자성분(A)을 전해상으로 하는 방법의 1례로서는, 이들의 (공)중합체를 가교구조로 하는 방법이 유효하다.

상기 고분자성분(A)을 가교구조로 하는 방법으로서, 화학적 가교방법과 물리적 가교방법이 있고, 어떤 방법으로도, 또한, 양자를 조합한 방법이라도 좋다. 화학적 가교방법으로서, 중합성기를 2개 이상 갖는 공단량체를, 상기 예측시기를 갖는 단량체 또는 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체와 공중합하는 방법과, 상기 고분자성분(A)을, 반응기를 도입하고, 해당 반응기를 이용하여 가교제로 고분자성분(A)을 가교하는 방법(後架橋)이 있고, 한편, 물리적 가교방법은, 고분자성분(A)의 분자중에 결정성 중합체 세그먼트 또는 용비미친화성 세그먼트를 응집시킨 것은 결정성으로서 도입하고, 이들의 상을 (공)중합체의 가교점으로서 이용하는 방법이다. 후술하는 바와 같이 본 발명의 전해질조성물을, 형성유지제나 전극재료 등에 부착하여, 합칠 혹은 도포를 하여 막에 가공할 때에는, 가공의 용이성부터 상술한 후가 교방법이 바람직하다.

상기 고분자성분(A)의 가교에 있어서 사용하는 중합성기를 2개 이상 갖는 공단량체로서는, 중대 공지, 예를 들면, 디비닐벤젠, 디비닐피페린, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, (폴리)에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, N, N'-메틸렌비스 아크릴아미드, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 네오펜렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

상기의 후가교방법에서는, 상기 고분자성분(A)의 제조시 또는 제조후에 해당 고분자성분(A)에 반응기, 예를 들면, 수산기, 아미노기, 카르복실기 등을 도입하고, 그 후 적당한 가교제로서 가교시킨다. 이들의 반응기는, 상기 고분자성분(A)의 제조시에, 예를 들면, 하드폭시알킬(탄소수 2~4) (메타)아크릴레이트, 디 내지 폴리(중합도: 약 25) 에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 아릴알콜, (메타)아크릴산, 말레인산, 그와 부수물, 푸마르산등을 공단량체로서 공중합함으로써 도입할 수가 있다. 또한, 상기 고분자성분(A)의 제조에 있어서의 고리형상 카보네이트화 반응에 있어서, (공)중합체중에 남겨나, 혹은 남겨 예측시기도 상기의 반응기로서 이용할 수가 있다.

상기 후가교방법으로 사용하는 가교제로서는, 예를 들면, 이소시아네이트기나 예측시기 등을 갖는 공지의 다관능성 화합물, 예를 들면, 디에틸헥사메틸렌 디 이소시아네이트, 리진트리이소시아네트, 트리메틸올프로판-헥사메틸렌 디 이소시아네이트아다프체, 트리메틸올프로판-트리렌지이소시아네이트아다프체 등의 폴리이소시아네이트화합물, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜에테르 등의 폴리에폭시화합물, 헥사메틸렌 디이소시아네이트로부터 얻어지는 폴리카르보디이미드, 트릴렌디이소시아네이트로부터 얻어지는 폴리카르보디이미드 등의 폴리카르보디이미드화합물 등을 들 수 있다.

상기 가교반응은, 본 발명의 전해질조성물의 임의의 상태, 예를 들면, 액체형상, 고체막형상, 형성유지제에 의해서 막형상으로 한 후, 전지 등의 부품으로 가공한 후, 혹은 전지 등에 장전한 후에 가열되도록 하는 것에 의해 할 수 있다.

상기 고분자성분(A)의 물리적 가교방법으로서, 해당 고분자성분(A)중에, 결정성의 양호한 중합체 세그먼트(하드세그먼트) 또는 용제 비친화성 세그먼트를, 블록공중합 혹은 그라프트공중합에 의해 도입함으로써 가교를 할 수 있다. 하드세그먼트로서는, 예를 들면, 폴리스틸렌 세그먼트, 폴리메틸렌세그먼트, 폴리프로필렌 세그먼트 등을 들 수 있고, 용제 비친화성 세그먼트로서는, 상기 세그먼트에 가하여, 불리 부타디엔 세그먼트, 폴리 이소프렌 세그먼트, 폴리메틸렌-폴리프로필렌 블록세그먼트 등을 들 수 있다.

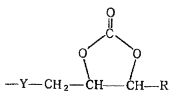
이들의 하드 세그먼트 또는 용제 비친화성 세그먼트는, 고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체 세그먼트에 대하여 서로 녹이지 않고, 결정화 혹은 응집이라는, 소위 마이크로 도메인구조에 의해 가교의 역할을 한다. 이러한 가교구조는, 본 발명의 전해질조성물을 단독으로 막으로 한 경우나, 겔화시켰을 때에 막이나 겔이 뛰어난 강도, 높은 안정성

전극이나 형상유지제 등에의 필착성의 향상, 막형성 혹은 전해질조성물을 형상유지제들에 도포 또는 합침할 때의 범용용제에의 용해성의 향상, 필요에 따라서 첨가되는 고분자교차제와의 친화성의 향상등의 기능을 다한다.

또한, 본 발명에 있어서 사용하는 올리고머성분(B)은, 분자중에 2개 이상의 에폭시기를 함유하는 올리고머에, 이산화탄소를 반응시키는 것에 따라 얻어진 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를 갖는 올리고머이다. 이러한 올리고머로서, 1,4-페닐렌글리콜을 갖는 폴리에폭시 올리고머 화합물을 사용한 경우에는, 고리형상 카보네이트기를 함유하는 고체형상의 올리고머를 얻을 수 있다. 이들의 폴리에폭시화합물에 이산화탄소를 반응시키는 반응조건은, 상기의 에폭시기를 함유하는 단량체나 (중)중합체에 이산화탄소를 반응시켜 고리형상 카보네이트기를 함유하는 단량체나 중합체를 얻는 방법과 마찬가지로, 그와 같이 하여 얻어진 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를 갖는 올리고머는, 단독 또는 여러 종류를 조합하여 사용할 수 있다. 또한 상기의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 고분자성분(A)에 첨가하여 사용하는 것도 바람직하다.

이들 고리형상 카보네이트기를 갖는 올리고머성분(B)은, 예를 들면, 분자중에 하기 식(4)으로 나타나는 고리형상 카보네이트기를 2개 이상 함유하는 올리고머이다.

식(4)



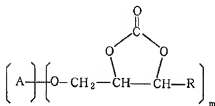
(상기 식(4)중의 Y는, 올리고머의 주쇄에 대한 연결기이고, R은, 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

상기 식(4)의 고리형상 카보네이트기는, 올리고머의 측쇄로서 또는 말단에 존재하여, 올리고머가 갖는 수산기나 카르복실기에, 예를 들면, 에피크로틀리탄(탄소수 3) 또는 그 일일유도체를 반응시켜 에폭시기를 도입하여, 해당 에폭시기를 상기의 같이 하여 고리형상 카보네이트기로 변환한다.

더욱 구체적으로는, 다가(가수 2~10)알콜의 고리형상 카보네이트알킬(탄소수 3~6) 에테르류, 예를 들면, 네오펜틸 글리콜다(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 디브로모네오펜틸그리콜다(고리형상 카보네이트프로필에테르), 헥산 디올다(고리형상 카보네이트프로필에테르), 글리세린트라이(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 디글리세린테트라(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 폴리글리세린폴리(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 트리메틸올프로판트라이(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 펜타에리스리올테트라(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 소르비톨테트라(고리형상 카보네이트 프로필에테르) 등; 폴리(중합도 2~22) 알킬벤(탄소수 2~4) 글리콜의 고리형상 카보네이트알킬(탄소수 3~6)에테르류, 예를 들면, 폴리(중합도 2~22) 에틸렌글리콜다(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 폴리(중합도 2~11) 프로판글리콜다(고리형상 카보네이트 프로필에테르)등을 들 수 있다.

상기 올리고머성분(B)은, 예를 들면, 하기 식(5)으로 표시된다.

식(5)

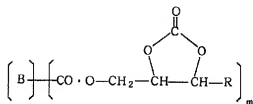


(식중의 A는 다가알콜 또는 글리콜의 잔기를 나타내고, m은 2 이상 또는 다가알콜 또는 글리콜의 수산기의 수 이하의 수치를 나타낸다. R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

또한, 에스테르화합물로서는, 예를 들면, 폴리(가수 2~4) 카르본산의 고리형상 카보네이트알킬(탄소수 3~6) 에스테르류, 예를 들면, 프탈산디(고리형상 카보네이트 프로필에스테르), 테레프탈산디(고리형상 카보네이트 프로필에스테르), 트리메이트스산트라이(고리형상 카보네이트 프로필에스테르), 아디판산디(고리형상 카보네이트 프로필에스테르), 세바산산디(고리형상 카보네이트 프로필에스테르) 등을 들 수 있다.

상기 올리고머성분(B)은, 예를 들면, 하기 식(6)으로 표시된다.

식(6)

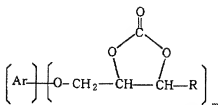


(식중의 B는 폴리카르보네이트의 잔기를 나타내고, m은 2 이상 또한 폴리카르보네이트의 카르복실기의 수 이하의 수치를 나타낸다. R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

또한, 방향화리올을 포함하는 화합물로서는, 예를 들면, 폴리(가수 2~10) 페놀의 고리형상 카보네이트알킬(탄소수3~5) 에테르류, 예를 들면, 하이드로퀴논디(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 테루시놀디(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 비스페놀 A-비스(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 비스페놀 F-비스(고리형상 카보네이트 프로필에테르) 등을 들 수 있다.

상기 올리고머성분(B)은, 예를 들면, 하기 식(7)으로 표시된다.

식(7)



(식중의 Ar은 2개 이상의 수산기를 갖는 방향족화합물의 잔기를 나타내고, m은 2 이상 또는 상기 방향족화합물의 수산기의 수 이하의 수치를 나타낸다. R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

그 외, 페놀(고리형상 카보네이트 프로필에테르)의 포름알데히드축합물, 크레졸(고리형상 카보네이트 프로필에테르)의 포름알데히드축합물 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서 '올리고머'라 함은, 중앙 평균분자량이 약 300~1,000의 유기화합물을 의미한다.

본 발명으로 사용하는 전해질성분(C)으로서, 리튬이온, 나트륨이온, 칼륨이온, 암모늄이온 및 테트라알킬암모늄이온을 생성하는 화합물로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 브롬화리튬, 육소화리튬, 디오시안산리튬, 과염소산리튬, 4불화붕산리튬, 6불화인산리튬, 3불화페탄술폰산리튬, 리튬비스트리플루오로 메탄술포닐아미드, 과염소산 테트라에틸암모늄, 4불화붕산테트라에틸암모늄 및 6불화인산테트라에틸암모늄으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 화합물을 들 수 있다.

본 발명의 전해질조성물은, 상기 고분자성분(A) 및/또는 올리고머성분(B)과 상기 전해질성분(C)을 필수성분으로 하여, 해당 필수성분을 균질하게 혼합함으로써 얻어진다. 상기 전해질성분(C)은, 상기 고분자성분(A) 및/또는 올리고머성분(B)의 고리형상 카보네이트기 1개당 약 0.02~1.0몰의 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 전해질성분(C)의 사용량이 지나치게 낮으면, 얻어지는 전해질조성물의 이온전도도가 지나치게 낮고, 한편, 전해질성분의 사용량이 지나치게 높으면, 뒤에 서술하는 막의 강도가 저하하는 등의 막의 성질에 악영향을 미치게 하는 등의 점에서 바람직하지 못한 경우가 많다.

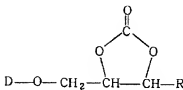
예를 들면, 상기 고분자성분(A)에, 그 고리형상 카보네이트기 1개당 0.5~0.8몰의 과염소산리튬을 가한 전해질조성물의 경우에는, 10⁻⁴~10⁻⁵ S/cm의 이온전도도를 나타내고, 또한, 상기 올리고머성분(B)에, 그 고리형상 카보네이트기 1개당 0.5~0.8몰의 과염소산리튬을 가한 전해질조성물의 경우에는, 10⁻²~10⁻³ S/cm의 이온전도도를 나타내었다. 또, 상기 고분자성분(A) 및/또는 올리고머성분(B)이, 그 구조중에 플리에틸렌글리콜 세그먼트등의 에테르기를 갖는 경우에는, 해당 에테르기도 이온전도성을 갖기 때문에, 전해질성분(C)의 사용량은 해당 에테르기의 수도 고려하여 결정하는 것이 바람직하다.

본 발명의 전해질조성물은, 또한 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸 에틸카보네이트, 비닐렌카보네이트, γ-부티롤락톤 및 디페닐카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 유기용매를 함유할 수가 있다. 이들의 유기용매는, 본 발명의 전해질조성물의 이온전도도를 향상시킬 수 있다. 이러한 용제는, 본 발명의 전해질조성물에 첨가하는 경우에는, 고분자성분(A) 및/또는 올리고머성분(B)과 전해질성분(C)과의 합계량의 0.1~100질량배의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 유기용매의 1에서 1분자중에 1개의 에폭시기를 갖는 고분자량용제에 상기와 같이 이산화탄소를 작용시켜, 얻어지는 1분자중에 1개의 고리형상 카보네이트기를 갖는 고분자량용제에 용제의 1중으로서 사용할 수가 있다. 이러한 고리형상 카보네이트기를 갖는 고분자량용제는, 고비점 및 고인화점을 갖기 때문에, 본 발명의 전해질조성물에 첨가함으로써, 전해질조성물의 안전성이 향상한다. 상기 고분자량용제란, 분자량이 약 100~1,000이고, 또 액형상인 물질을 말한다.

상기의 1분자중에 1개의 고리형상 카보네이트기를 갖는 고분자량용제로서는, 예를 들면, 2-에틸옥살(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 페닐(고리형상 카보네이트 프로필에테르), 2,4-디브로모페닐(고리형상 카보네이트 프로필에테르) 등을 들 수 있다. 상기에 있어서 브로화된 고분자량용제는, 본 발명의 전해질조성물에 난연성을 부여할 수가 있다. 상기 예시의 1분자중에 1개의 고리형상 카보네이트기를 갖는 고분자량용제는, 예를 들면, 하기 식(8)으로 나타낸다.

식(8)



(식중의 D는 수산기를 갖는 화합물의 잔기를 나타내고, R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

이러한 분자중에 1개의 고리형상 카보네이트기를 갖는 고분자량용제는, 본 발명의 전해질조성물에 첨가하는 경우에는, 고분자성분(A) 및/또는 올리고머성분(B)과 전해질성분과의 합계량의 0.1~100질량배의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

또한 본 발명에 있어서는, 전해질조성물로 이루어지는 막의 물질이나, 전극, 현상유지제 혹은 세퍼레이터 등으로의 필작성, 전과성 등의 성능을 개량하기 위해서, 본 발명의 전해질조성물에, 공지의 접착제, 도료 배합물, 잉크 바니시 등의 용도에 사용되고 있는 폴리(메타)아크릴계, 폴리비닐계, 폴리올레핀계, 폴리에스테르계 등의 종래 공지의 용제 가용성 중합체를 첨가하더라도 좋다.

본 발명의 전해질조성물은, 전지 혹은 캐패시터에 장전할 때에, 해당 전해질조성물을 여러 가지의 고체형상의 형상, 예를 들면, 고체형상의 막, 합침막, 도포막 혹은 시트(이하, 이들을 정리하여 「고체형상막」이라고 한다)의 형상으로 사용할 수가 있다. 구체적으로는 이하의 형태를 들 수 있다. 또, 어느 경우에도 막두께는 약 1~2,000 μm 정도가 바람직하다.

- 1)상기 고분자성분(A)과 전해질성분(C)으로 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 고체형상막,
- 2)상기 고분자성분(A)과 고체형상 올리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 고체형상막,
- 3)상기 고체형상 올리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 고체형상막 등.

또한, 본 발명의 전해질조성물은, 겔형상막, 집조역형상막 또는 액체형상막(이하, 이들을 정리하여 「습윤형상막」이라고 한다)의 형태로서 사용할 수가 있다. 구체적으로는 이하의 형태를 들 수 있다. 또, 어느 경우에도 막두께는 약 1~2,000 μm 정도가 바람직하다.

- 4)고분자성분(A)과 액체형상 올리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 습윤형상막,

5) 액체형상 올리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 습윤형상막,

6) 고분자성분(A)과 유기용매와 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 습윤형상막,

7) 고분자성분(A)과 올리고머성분(B)과 유기용매와 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 습윤형상막,

8) 올리고머성분(B)과 유기용매와 전해질성분(C)을 함유하여 이루어지는 전해질조성물을 막형상으로 성형한 습윤형상막 등.

상기의 습윤형상막의 형성방법으로서, 여러 가지 방법이 있다. 예를 들면, 고체형상 또는 액체형상의 전해질조성물을 외활성 유기용제를 함유시켜 습윤형상막으로 가공하는 방법, 고체형상의 전해질막을 액체형상 올리고머성분(B) 및 /또는 유기용매중에 침지하는 방법, 고체형상막을 전지 등에 강전 후에 액체형상 올리고머성분(B) 및 /또는 유기용매를 주입하는 방법, 혹은 전해질성분(C)을 포함하지 않은 것 이외는 상기 고체형상막과 같은 고체형상막을, 전해질성분(C)을 포함하는 액체형상 올리고머성분(B) 및 /또는 유기용매중에 침지하는 방법, 전해질성분(C)을 포함하지 않은 것 이외는 상기 고체형상막과 같은 고체형상막을 전지 등에 강전 후에 전해질성분(C)을 포함하는 액체형상 올리고머성분(B) 및 /또는 유기용매를 주입하는 방법 등을 들 수 있다.

또한, 본 발명에서는, 상기 고체형상막 또는 습윤형상막의 형상을 유지하면서, 그 두께를 극히 얇게 하기 위해서, 상기 막에, 직포, 부직포 혹은 그 복합포 등의 형상유지재나, 일반적으로 전지에 있어서 세퍼레이터로서 사용되고 있는 다공성 폴리올레핀막 등을 부착하고, 혹은 본 발명의 전해질조성물을 액체형상으로 하여, 이것을 상기의 형상유지재에 합침 혹은 도포하여 고체형상 또는 습윤형상막으로 할 수도 있다. 합침 또는 도포하는 방식으로서, 전해질조성물의 성형열상이나 형상유지재에 맞추어서, 종래 공지의 코팅장치, 예를 들면, 에어닥터코터, 블레이드코터, 로드코터, 나이프코터, 스핀코터, 합침코터, 리버스롤코터, 그라비아코터, 캐스트코터, 스프레이코터 등이 선택적으로 사용가능하다.

본 발명의 열용융성의 전해질조성물을 막형상으로 하는 다른 바람직한 방법으로서, 압출코터, 가열2본로를, 가열3본로를, 프레스성형가공기, 압출성형가공기, 인프레이션성형가공기 등의 공지의 플라스틱가공기를 이용하여, 막형상으로 단독으로 혹은 형상유지재상에 형성하는 방법을 들 수 있다. 막을 형상유지재에 부착하는 방법으로서, 막을 열로 혹은 열프레스로 형상유지재에 밀어붙여 접착시키는 방법을 들 수 있다.

상기 막형성방법으로 사용하는 직포, 부직포 혹은 그 복합포 등의 형상유지재의 재질로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리염화비닐, 폴리불화비닐리덴 등을 들 수 있고, 내용제성이나 내약품성 등에 우수한 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴로니트릴 등으로 이루어지는 직포 등이 바람직하다. 전해질조성물의 형상유지재에 대한 고착성을 향상시키기 위해서, 형상유지재를 미리 오존산화처리나 실란 커플링처리 등을 하더라도 좋다. 또한, 상기 다공성 폴리올레핀막도 같이 고착성을 향상시키기 위한 상기와 같은 표면처리를 실시하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기의 직포, 부직포 혹은 그 복합포, 다공성 필름의 두께는 1~1,200 μm 의 범위로서, 바람직하게는 2~400 μm 이다. 1 μm 미만에서는 막을 조제하는 것은 곤란하고, 1,200 μm 초에서는 원하는 얇은 합침막이나 도포막 등을 얻을 수 없다.

또한, 본 발명에 있어서, 다공질형상의 막을 바라는 경우에는, 유기용매를 포함하는 상기 고체형상막 또는 습윤형상막을, 막의 제질에 대하여 비용매(貧溶媒)이고, 상기 유기용매와 상용성이 있는 적당량 용매중에 투입하여 탈용제하여, 이어서 건조함으로써 다공질의 막으로 할 수 있다.

전지 혹은 캐패시터에 정전되는 본 발명의 전해질조성물의 형상으로서, 고체전해질조성물을 사용한 단독의 고체형상막, 직포, 부직포 및 /또는 그 복합포를 도포 또는 합침하여 형성된 고체형상막, 다공성 폴리올레핀막을 도포 또는 합침하여 형성된 고체형상막, 다공성 폴리올레핀막을 양측에서 끼우고 있는 고체형상막, 전극물결상에 형성된 고체형상막, 및 습기가 많은 전해질조성물을 사용한 단독의 습윤형상막, 직포, 부직포 및 /또는 그 복합포를 도포 또는 합침하여 형성된 습윤형상막, 다공성 폴리올레핀막을 도포 또는 합침하여 형성된 습윤형상막, 다공성 폴리올레핀막을 2개의 습윤형상막에서 양측으로부터 끼워 형성된 습윤형상막, 전극물결상에 형성된 습윤형상막, 혹은 그것들의 2종 이상의 복합막의 형태들을 들 수 있다. 본 발명의 전해질조성물로 이루어지는 막 혹은 형상유지재와의 복합막은, 물리적 강도에도 뛰어나고, 전지 등에 있어서의 세퍼레이터로서 기능시킬 수도 있다. 또한, 상기 막을, 전극물결에 부착하여, 합침 또는 도포하는 것은, 전극과 전해질조성물과의 접촉을 양호하게 하는 효과가 있다.

본 발명의 전해질조성물을 막에 형성하는 별도의 방법으로서, 상기 고리형상 카보네이트기를 갖는 단량체 또는 해당 단량체와 공단량체와의 혼합물에 상기 전해질성분(C), 또한 필요에 따라서 상기 유기용매, 상기 올리고머성분(B) 및

가교제 등을 혼합하여, 이것들의 혼합물을 단독으로, 혹은 이것들의 혼합물을 다공성막이나 부피조 등의 형성유지제나 전극재료 등에 도포 또는 함침시켜, 이어서 중합반응시키는 방법, 혹은 단량체로서 예복시기를 갖는 단량체 또는 해당 단량체와 중단량체와의 혼합물로 이루어지는 (공)중합체를 사용하는 경우에는, 또한 이산화탄소와 반응시키는 것에 따라 예복시기를 갖는 고리형상 카보네이트기로 변환시킬 수 있다. 상기 중합반응은 총래 공지의 래디컬중합체, 이온중합체 등을 사용하는 열중합, 자외선중합, 전자선중합, 방사선중합 등으로 행하여진다. 래디컬중합제제로서는 총래 공지의 아조비스 이소부틸로니트릴, 아조비스이소아발레릭산, 벤조일퍼옥사이드, 다올로일퍼옥사이드, 큐멘하이드로퍼옥사이드가 사용된다. 가교제로서는, 상기한 이소시아네이트기나 예복시기 등을 갖는 공지의 다관능성화합물이 사용된다. 상기의 중합반응은, 상기 단량체를 포함하는 혼합물을 막형상으로 성형하여, 전기 혹은 캐패시터에 장전 한 후에 실시하여 본 발명의 전해질조성물로 이루어지는 막으로 할 수도 있다.

또한, 본 발명은, 상기한 전해질조성물 또는 해당 조성물로 이루어지는 상기 막을 장전하여 이루어지는 전지 혹은 전기 2중층 캐패시터를 제공한다. 해당 전지 및 캐패시터의 다른 구성은, 총래 공지의 전지 혹은 전기2중층 캐패시터와 마찬가지로 같다. 또한, 본 발명은, 상기 설명한 바와 같이, (a) 적어도 1개의 예복시기를 함유하는 (공)중합체, 이산화탄소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 (공)중합체의 제조방법, (b) 적어도 1개의 예복시기를 함유하는 단량체를 이산화탄소를 반응시키는 것에 따라 얻어진 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 단량체를 (공)중합시키는 것을 특징으로 하는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 (공)중합체의 제조방법, 및 (c) 분자중에 2개 이상의 예복시기를 함유하는 올리고머에, 이산화탄소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 분자중에 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머의 제조방법, 및 이들의 방법 (a) 및 (b)에서 각각 얻어진 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 (공)중합체, 및 상기 방법 (c)로 얻어진 분자중에 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머를 제공한다. 이들의 (공)중합체 및 올리고머는 상기한 바와 같이, 전지 혹은 전기 2중층 캐패시터의 이온전도매체로서 유용하다.

[실시예]

다음에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또, 이하의 글 중에서의 「부」 또는 「%」는 특별히 거절하지 않은 한 전량기준이다.

[실시예 1] (합성예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-1의 합성)

(1) 중합체(A-1)의 합성

중합반응용기에 냉각관, 온도계, 교반장치 및 질소가스 불어넣기관을 설치하여, 다메틸포름아미드(DMF) 200g, 글리시딜 메타크릴레이트(GMA) 50g 및 중합제시제로서 아조비스이소부틸로니트릴(AIBN) 1.5g을 첨가하여, 중합반응용기에 질소가스를 흘리면서 80°C에서 6시간 중합반응을 하여, 폴리글리시딜메타크릴레이트(GMA)를 얻었다. 이어서 냉각관, 온도계, 교반장치 및 이산화탄소의 불어넣기관을 장착하여 구비한 반응용기에 PGMA 20g을 포함하는 DMF 용액 100g 및 브롬화리튬(LiBr) 1.22g을 첨가하여, 이산화탄소를 배분 5.0ℓ의 양으로 불어 넣으면서 100°C에서 2시간 반응을 진행시켰다. 얻어진 담황색투명의 중합체용액을 메탄올중에 적하하여, 중합체를 석출시켜, 여과 및 건조하여, 담황색의 중합체를 얻을 수 있었다. 이 중합체에 관해서 적외흡수스펙트럼으로 확인한 바, PGMA의 910cm⁻¹의 예복시공리에 연유되는 흡수가 소실하여, 1800cm⁻¹에 고리형상 카보네이트기에 연유되는 흡수피크가 확인되었다. 이 고리형상 카보네이트 프로필메타크릴레이트(CCPMA)중합체 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-1」로 한다. 이 중합체-1의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ S/cm 이었다.

(2) 중합체(A-2)의 합성

냉각관, 온도계, 교반장치 및 이산화탄소의 불어넣기관을 장착하여 구비한 반응용기에 에틸렌글리콜디메틸테트라에테르(EGDB) 65.5g, GMA 50g, 중합제시제로서 하이드로퀴논 0.05 g 및 반응촉매로서 LiBr 3.05g을 준비하였다. 이산화탄소를 배분 5.0ℓ의 양으로 불어 넣으면서 100°C에서 2시간 반응을 진행시켰다. 반응 후, 반응혼합물을 물로 세정하여 반응촉매 및 중합제시제를 제거하여, CCPMA의 EGDB용액을 얻었다. 이어서 냉각관, 온도계, 교반장치 및 질소가스 불어넣기관을 장착하여 구비한 중합반응용기에 상기에서 얻어진 CCPMA 50% EGDB용액 52.4g, DMF 27.6g을 준비하였다. AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응용기에 질소가스를 흐르게 하면서 80°C에서 6시간 중합반응을 하였다. 석출, 여과 및 건조하여, CCPMA중합체를 얻었다. 얻어진 CCPMA중합체에 상기 (1)과 같이 하여 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ S/cm을 나타내었다. 얻어진 CCPMA 중합체는, 후술하는 실시예에 있어서, 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-1」과 같이 사용되어, 같은 결과를 얻을 수 있었다.

[실시예 2] (합성예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-2의 합성)

(1)공중합체(A-1)의 합성

실시에 1과 같이 하여 중합반응용기에 DMF 210g, GMA 50g (0.35몰), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트(HEMA) 0.91g(0.007몰), 및 AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응을 하여, 히드록실기를 갖는 GMA/HEMA 공중합체를 얻었다. 이어서 실시예 1과 같이 하여 브롬화리튬을 촉매로 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. 석출, 여과 및 건조하여, 담황색의 중합체를 얻었다. 이 히드록실기를 갖는 CCPMA-HEMA공중합체를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-2」로 한다. 해당 중합체-2의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ S/cm이었다.

(2)공중합체(A-2)의 합성

실시에 1의 순서에 준하여, 중합반응용기에 실시예 1과 같이 하여 얻어진 CCPMA 65.1g(0.35몰)을 포함하는 EGDB 용액 130.2g, DMF 144.9g, HEMA 0.91g 및 AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응을 하여, 석출, 여과 및 건조하여, 히드록실기를 갖는 CCPMA-HEMA공중합체를 얻었다. 얻어진 CCPMA-HEMA 공중합체에 상기 (1)과 같이 하여 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ S/cm을 나타내었다. 얻어진 CCPMA-HEMA 공중합체, 후술하는 실시예에 있어서, 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-2」와 같이 사용되어, 같은 결과를 얻을 수 있었다.

[실시예 3] (합성예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-3의 합성)

(1)공중합체(A-1)의 합성

실시에 1과 같이 하여 중합반응용기에 DMF 210g, GMA 50g (0.35몰), 폴리에틸렌글리콜도노메타크릴레이트(PEGMA A) 51g(0.12몰), HEMA 3.0g(0.02 몰), 및 AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응을 하였다. 이어서 실시예 1과 같이 하여 브롬화리튬을 촉매로 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. 석출, 여과 및 건조하여, 담황색의 중합체를 얻었다. 이 히드록실기를 갖는 CCMA-PEGMA-HEMA 공중합체를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-3」으로 한다. 해당 중합체-3의 고리형상 카보네이트기 및 에테르기에 대하여 50~80몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ S/cm이었다.

(2)공중합체(A-2)의 합성

실시에 1의 순서에 준하여, 중합반응용기에 실시예 1과 같이 하여 얻어진 CCPMA 65.1g(0.35몰)을 포함하는 EGDB 용액 130.2g, DMF 144.9g, PEGMA 51g, HEMA 3.0g 및 AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응을 하여, 석출, 여과 및 건조하여, 히드록실기를 갖는 CCMA-PEGMA-HEMA 공중합체를 얻었다. 얻어진 CCMA-PEGMA-HEMA 공중합체에 상기 (1)과 같이 하여 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ S/cm을 나타내었다. 얻어진 CCMA-PEGMA-HEMA 공중합체, 후술하는 실시예에 있어서, 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-3」에 사용되어, 같은 결과를 얻을 수 있었다.

[실시예 4] (합성예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-4의 합성)

(1)공중합체(A-1)의 합성

실시에 1과 같이 하여 중합반응용기에 DMF 210g, GMA 70g (0.49몰), 메톡시폴리에틸렌글리콜도노메타크릴레이트(MPEGMA) 30g(0.11몰) 및 AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응을 하였다. 이어서 실시예 1과 같이 하여 브롬화리튬을 촉매로 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. 석출, 여과 및 건조하여, 담황색의 중합체를 얻었다. 이 CCMA-MPEGMA공중합체를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-4」로 한다. 해당 중합체-4의 고리형상 카보네이트기 및 에테르기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ S/cm이었다.

(2)공중합체(A-1)의 합성

실시에 1과 같이, 중합반응용기에 실시예 1과 같이 하여 얻어진 CCPMA 91.1g(0.49몰)을 포함하는 ECDB용액 182.2g, DMF 118.9g, MPEGMA 30g 및 AIBN 1.5g을 첨가하여, 중합반응을 하여, 석출, 여과 및 건조하여, CCMA-MPEGMA 공중합체를 얻었다. 얻어진 CCMA-MPEGMA 공중합체에 상기 (1)과 같이 하여 LiClO₄를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ S/cm을 나타내었다. 얻어진 CCMA-MPEGMA 공중합체, 후술실시에 있어서, 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-4」와 같이 사용되어, 같은 결과를 얻을 수 있었다.

[실시에 5] (합성에) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-5의 합성)

(1)공중합체(A-1)의 합성

실시에 1과 같이 하여 중합반응용기에 DMF 240g, GMA 18g(0.13몰), 부틸아크릴레이트(BA) 42g(0.33몰), HEMA 1.4g(0.01몰), 및 AIBN 1.0g을 첨가하여, 중합반응을 하였다. 이어서 실시에 1과 같이 하여 브롬화리튬을 촉매로 하여 이산화탄소 를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응을 하였다. 석출, 여과 및 건조하여, 담황색의 중합체를 얻었다. 이 히드록실기를 갖는 CCMA-BA-HEMA 공중합체를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-5」로 한다. 해당 중합체-5의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80 몰%의 LiClO_4 를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ 이었다.

(2)공중합체(A-2)의 합성

실시에 1의 순서에 준하여, 중합반응용기에 실시에 1과 같이 하여 얻어진 CCPMA 24.2g(0.13몰)을 포함하는 EGDB 용액 48.4g, DMF 191.6g, BA 42g, HEMA 1.4g 및 AIBN 1.0g을 첨가하여, 중합반응을 하여, 석출, 여과 및 건조하여, 히드록실기를 갖는 CCMA-BA-HEMA 공중합체를 얻었다. 얻어진 CCMA-BA-HEMA 공중합체에 상기 (1)과 같이 하여 LiClO_4 를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ 을 나타내었다. 얻어진 CCMA-BA-HEMA 공중합체는, 후술하는 실시에에 있어서, 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-5」와 같이 사용되어, 같은 결과를 얻을 수 있었다.

[실시에 6] (합성에) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-6의 합성)

(1)공중합체(A-1)의 합성

실시에 1과 같이 하여 중합반응용기에 DMF 240g, GMA 30g(0.21몰), 2-에틸헥사아크릴레이트(EHA) 30g(0.17몰) 및 AIBN 1.0g을 첨가하여, 중합반응을 하였다. 이어서 실시에 1과 같이 하여 브롬화리튬을 촉매로 하여 이산화탄소 를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화 반응 을 하였다. 석출, 여과 및 건조하여, 담황색의 중합체를 얻었다. 이 CCMA-EHA 공중합체를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-6」으로 한다. 해당 중합체-6의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80몰%의 LiClO_4 를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ 이었다.

(2)공중합체(A-2)의 합성

실시에 1의 순서에 준하여, 중합반응용기에 실시에 1과 같이 하여 얻어진 CCPMA 39.1g(0.21몰)을 포함하는 EGDB 용액 78.2g, DMF 200.9g, EHA 30g 및 AIBN 1.0g을 첨가하여, 중합반응을 하여, 석출, 여과 및 건조하여, CCMA-EHA 공중합체를 얻었다. 얻어진 CCMA-EHA공중합체에 상기 (1)과 같이 하여 LiClO_4 를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ 을 나타내었다. 얻어진 CCMA-EHA 공중합체는, 후술하는 실시에에 있어서, 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체-6」와 같이 사용되어, 같은 결과를 얻을 수 있었다.

[실시에 7] (합성에) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-1의 합성)

실시에 1의 순서에 준하여, 반응용기에 DMF 150g, 펜타에리스리톨-폴리(글리시딜 에테르)(에폭시당량 : 229) 150g 및 브롬화리튬 5.69g을 첨가하여, 실시에 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화반응을 하였다. 반응의 종점은 적외율스펙트럼으로 확인하였다. DMF를 감압에서 쏘인 것을 제거하여, 담황색의 액체형상물을 얻었다. 이 펜타에리스리톨-폴리(고리형상 카보네이트 프로필에테르)를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-1」로 한다. 이 올리고머-1의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80몰%의 LiClO_4 를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이었다.

[실시에 8] (합성에) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-2의 합성)

실시에 1의 순서에 준하여, 반응용기에 DMF 150g, 폴리글리세린폴리(글리시딜 에테르)(에폭시당량 : 183) 150g 및 브롬화리튬 7.12g을 첨가하여, 실시에 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트화반응을 하였다. DMF를 감압으로 하여 쏘인 것을 제거하여, 담황색의 액체형상물을 얻었다. 이 폴리글리세린-폴리(고리형상 카보네이트 프로필에테르)를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-2」로 한다. 해당 올리고머-2의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80몰%의 LiClO_4 를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이었다.

[실시예 9] (합성예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-3의 합성)

실시예 1의 순서에 준하여, 반응용기에 DMF 150g, 폴리에틸렌글리콜 클리시딜에테르(에폭시당량: 185) 150g 및 브롬화리튬 5.69g을 첨가하여, 실시예 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트와 반응을 하였다. DMF를 감압하여 쌓인 것을 제거하여, 담황색의 액체형상물을 얻었다. 이 폴리에틸렌글리콜-디(고리형상 카보네이트 프로필에테르)를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-3」으로 한다. 해당 올리고머-3의 고리형상 카보네이트기치로 대하여 50~80 몰%의 LiClO_4 를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이었다.

[실시예 10] (합성예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-4의 합성)

실시예 1의 순서에 준하여, 반응용기에 DMF 150g, 트리메틸프로판폴리글리시딜에테르(에폭시당량: 140) 150g 및 브롬화리튬 5.69g을 첨가하여, 실시예 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트와 반응을 하였다. 반응의 종점은 적외흡수 스펙트럼으로 확인하였다. DMF를 감압으로 하여 쌓인 것을 제거하여, 담황색의 액체형상물을 얻었다. 이 트리메틸프로판-폴리(고리형상 카보네이트 프로필에테르)를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-4」로 한다. 해당 올리고머-4의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80몰%의 LiClO_4 를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이었다.

[실시예 11] (합성예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-5의 합성)

실시예 1의 순서에 준하여, 반응용기에 DMF 150g, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르(에폭시당량: 138) 150g 및 브롬화리튬 7.12g을 첨가하여, 실시예 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트와 반응을 하였다. DMF를 감압으로 하여 쌓인 것을 제거하여, 담황색의 액체형상물을 얻었다. 이 네오펜틸글리콜-폴리(고리형상 카보네이트 프로필에테르)를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-5」로 한다. 이 올리고머-5의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80몰%의 LiClO_4 를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이었다.

[실시예 12] (합성예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-6의 합성)

실시예 1의 순서에 준하여, 반응용기에 DMF 150g, 디글리시딜테레프탈레이트(에폭시당량: 147) 150g 및 브롬화리튬 5.69g을 첨가하여, 실시예 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트와 반응을 하였다. DMF를 감압으로 하여 쌓인 것을 제거하여, 담황색의 고형물을 얻었다. 이 디(고리형상 카보네이트 프로필)테레프탈레이트를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머-6」으로 한다. 해당 올리고머-6의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80몰%의 LiClO_4 를 가하여 본 발명의 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이었다.

[실시예 13] (합성예) (고리형상 카보네이트기를 함유하는 용제-1의 합성)

실시예 1의 순서에 준하여, 반응용기에 DMF 150g, 2-에틸헥실글리시딜에테르(에폭시당량: 187) 150g 및 브롬화리튬 5.69g을 첨가하여, 실시예 1과 같이 하여 이산화탄소를 불어넣어, 고리형상 카보네이트와 반응을 하였다. DMF를 감압으로 하여 쌓인 것을 제거하여, 담황색의 액체형상물을 얻었다. 이 2-에틸헥실-고리형상 카보네이트 프로필에테르를 「고리형상 카보네이트기를 함유하는 용제-1」로 한다. 해당 용제-1의 고리형상 카보네이트기에 대하여 50~80몰%의 LiClO_4 를 가하여 전해질조성물을 얻었다. 이 전해질조성물의 이온전도도는 약 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이었다.

[실시예 14~21] (고체형상막 조제용의 전해질조성물의 용액의 조제)

상기한 실시예 1~6에서 얻어진 고리형상 카보네이트기를 함유하는 중합체, 실시예 12에서 얻어진 고리형상 카보네이트기를 함유하는 고형올리고머, 가교제 및 무기전해질을 표 1에 나타내도록 배합하여, 고체형상막의 조제에 사용하는 전해질조성물의 용액을 조제하였다. 얻어진 용액을 각각 「용액 1」 ~ 「용액 8」로 한다. 또, 표 1~4에 있어서의 배합량은 「부」이다.

표 1

		실시예							
		14	15	16	17	18	19	20	21
전해질 조성물의 용액을 조제하기 위해 사용한 재료		용액							
		-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8
고리형상 카보네이트기 함유 중합체	-1	20.0	-	5.0	-	-	-	-	-
	-2	-	19.1	-	-	-	-	-	-
	-3	-	-	13.2	-	-	-	15.0	-
	-4	-	-	-	20.0	-	-	-	15.0
	-5	-	-	-	-	15.0	-	-	-
	-6	-	-	-	-	-	20.0	-	-
고리형상 카보네이트기 함유 폴리머	-6	-	-	-	-	-	-	4.1	5.0
TMP3HDI		-	1.2	2.4	-	6.0	-	1.2	-
LiClO ₄ 초산에틸용액(ml)		50	50	50	50	50	50	50	50

표 1 및 하기의 표 2~표 4에 있어서, 재료를 나타내는 기호 「TMP3HDI」는 가교제인 트리메틸프로판과 헥사메틸렌디이소시아네이트와의 물비로 1:3 반응생성물의 75% 초산에틸용액을 나타내고, 「LiClO₄ 초산에틸용액」은 초산에틸에 LiClO₄를 1mol/L의 농도에 용해시킨 용액을 나타낸다.

[실시예 22~45] (습윤형상막 조제용의 전해질조성물의 용액의 조제)

마찬가지로 표 2에 나타내는 바와 같이 대응하는 각 성분을 배합하여, 습윤형상막의 조제에 사용하는 전해질조성물의 용액을 조제하였다. 얻어진 용액을 각각 「용액-9」~「용액-16」으로 한다.

표 2

		실시예							
		22	23	24	25	26	27	28	29
전해질 조성물의 용액을 조제하기 위해 사용한 재료		용액							
고리형상 카보네이트기 함유 중합체	-1	5.0	-	-	-	-	-	-	-
	-2	-	5.0	-	-	-	-	-	-
	-3	-	-	15.0	-	-	-	5.0	-
	-4	-	-	-	15.0	-	-	-	5.0
	-5	-	-	-	-	10.0	-	-	-
	-6	-	-	-	-	-	10.0	-	-
고리형상 카보네이트기 함유 폴리머	-1	15.0	-	-	-	-	-	-	-
	-2	-	14.1	-	-	-	-	-	-
	-3	-	-	3.2	-	-	-	-	-
	-4	-	-	-	5.0	-	-	-	-
	-5	-	-	-	-	5.5	-	-	-
	-6	-	-	-	-	-	-	4.1	5.0
고리형상 카보네이트 용제		-1	-	-	-	-	10.0	10.0	10.0
TMP3HDI		-	1.2	2.4	-	6.0	-	1.2	-
LiClO ₄ 초산에틸용액(ml)		50	50	50	50	50	50	50	50

마찬가지로 표 3에 나타내는 바와 같이 대응하는 각 성분을 배합하여, 습윤형상막의 조제에 사용하는 전해질조성물의 용액을 조제하였다. 얻어진 용액을 각각 「용액-17」~「용액-24」로 한다.

표 3

		실시에							
		30	31	32	33	34	35	36	37
전해질 조성물의 용액을 조제하기 위해 사용한 재료		용액							
고리형상 카보네이트기 함유 폴리고머	-1	20.0	-	-	-	-	-	-	-
	-2	-	19.1	-	-	-	-	-	-
	-3	-	-	18.2	-	-	-	-	-
	-4	-	-	-	20.0	-	5.0	-	-
	-5	-	-	-	-	10.5	5.0	10.0	-
	-6	-	-	-	-	-	-	5.0	10.0
고리형상 카보네이트기 함유 용제	-1	-	-	-	-	5.0	10.0	4.1	10.0
	TMP3HDI	-	1.2	2.4	-	6.0	-	1.2	-
LiClO ₄ 초산에틸용액(ml)		50	50	50	50	50	50	50	50

마찬가지로 표 4에 나타내는 바와 같이 대응하는 각 성분을 배합하여, 습윤 형상막의 조제에 사용하는 전해질조성물의 용액을 조제하였다. 얻어진 용액을 각각 「용액-25」 ~ 「용액-32」로 한다.

표 4

		실시에							
		38	39	40	41	42	43	44	45
전해질 조성물의 용액을 조제하기 위해 사용한 재료		용액							
고리형상 카보네이트기 함유 중합체	-1	20.0	5.0	-	-	-	-	-	-
	-2	-	-	5.0	-	-	-	-	-
	-3	-	-	-	15.0	-	-	-	-
	-4	-	-	-	-	15.0	-	-	-
	-5	-	-	-	-	-	10.0	-	-
	-6	-	-	-	-	-	-	10.0	-
고리형상 카보네이트기 함유 폴리고머	-1	-	15.0	-	-	-	-	-	-
	-2	-	-	14.1	-	-	-	-	-
	-3	-	-	-	3.2	-	-	-	-
	-4	-	-	-	-	5.0	-	-	-
	-5	-	-	-	-	-	5.5	-	10.0
	-6	-	-	-	-	-	-	-	5.0
고리형상 카보네이트 용제		-1	-	-	-	-	-	10.0	4.1
TMP3HDI		-	-	1.2	2.4	-	6.0	-	1.2
LiClO ₄ /EC/PC/EA 용액(ml)		50	50	50	50	50	50	50	50
EA(ml)		50	50	50	50	50	50	50	50

표 4에 있어서 「LiClO₄/EC/PC/EA 용액」은 에틸렌카보네이트/프로필렌카보네이트/초산에틸함유용액(전량비 10 : 10 : 80)에 LiClO₄를 2몰/L의 농도에 용해시킨 용액이고, EA는 초산에틸을 나타낸다.

[실시에 46] (고체형상막 1~8의 조제)

실시에 14~21에서 얻어진 「용액-1」 ~ 「용액-8」을 도포액으로 하여, 각각 폴리프로필렌수지를 코트하여 이루어지는 이형지상에 나이프코터로 건조막두께가 약 60 μ m인 균일한 두께로 도포하여, 열풍건조하여, 박리하여 8종의 고체형상막을 작성하였다. 이들을 각각 「고체형상막 1」 ~ 「고체형상막-8」로 한다.

[실시에 47] (습윤형상막 1~24의 조제)

실시에 46과 같이 하여, 실시에 22~45에서 얻어진 「용액-9」 ~ 「용액-32」를 도포액으로 하여, 각각 폴리프로필렌수지를 코트하여 이루어지는 이형지상에 나이프코터로 건조막두께가 약 60 μ m인 균일한 두께로 도포하여, 열풍건조하여, 박리하여 24종의 습윤형상막을 작성하였다. 이들을 각각 「습윤형상막-1」 ~ 「습윤형상막-24」로 한다.

[실시예 48] (합침다공성필름으로서의 고체형상막 9~16의 조제)

실시예 14~21에서 얻어진 「용액-1」 ~ 「용액-18」의 각각의 안에 다공성 폴리프로필렌필름을 침지하였다. 합침된 다공성 폴리프로필렌필름을 압착틀로 짜서, 열풍건조하여, 고체형상막을 작성하였다. 이들을 각각 「고체형상막-1」 ~ 「고체형상막-16」으로 한다.

[실시예 49] (합침다공성필름으로서의 습윤형상막 25~48의 조제)

실시예 48과 같이 하여, 실시예 22~45에서 얻어진 「용액-9」 ~ 「용액-32」의 각각의 안에 다공성 폴리프로필렌필름을 침지하였다. 합침된 다공성 폴리프로필렌필름을 압착틀로 짜서, 열풍건조하여, 습윤형상막을 작성하였다. 이들을 각각 「습윤형상막-25」 ~ 「습윤형상막-48」로 한다.

[실시예 50] (부직포를 형상유지제로 하는 고체형상막-17~24의 조제)

실시예 14~21에서 얻어진 「용액-1」 ~ 「용액-8」의 각각의 안에 폴리프로필렌부직포(두께: 80 μ m, 눈어림량: 45g/m²)를 침지하였다. 합침된 폴리프로필렌부직포를 압착틀로 짜서, 열풍건조하여, 고체형상막을 작성하였다. 이들을 각각 「고체형상막-17」 ~ 「고체형상막-24」로 한다.

[실시예 51] (부직포를 형상유지제로 하는 습윤형상막 49~72의 조제)

실시예 50과 같이 하여, 실시예 22~45에서 얻어진 「용액-9」 ~ 「용액-32」의 각각의 안에 폴리프로필렌 부직포(두께: 80 μ m, 눈어림량: 45g/m²)를 침지하였다. 합침된 폴리프로필렌부직포를 압착틀로 짜서, 열풍건조하여, 습윤형상막을 작성하였다. 이들을 각각 「습윤형상막-49」 ~ 「습윤형상막-72」로 한다.

[실시예 52] (합침된 고체형상의 전해질조성물로 이루어지는 양전극-1~8의 조제)

통상의 방법에 의해, 양극전극활물질(코발트산리튬), 도전체(아세틸렌블랙) 및 결합제(폴리불화비닐리덴)로 이루어지는 합제를 양극전극집전체인 알루미늄박에 도포 및 건조하고, 프레스하여 건조합제의 두께가 0.1mm의 양극전극활물질시트를 준비하였다. 이어서, 실시예 14~21에서 얻어진 「용액-1」 ~ 「용액-8」의 각각의 안에 상기에서 얻어진 양극전극활물질시트를 침지하였다. 합침된 양극전극활물질시트를 열풍건조하여, 합침된 고체형상의 전해질조성물로 이루어지는 양극전극을 작성하였다. 이들을 각각 「고체형상 합침양전극-1」 ~ 「고체형상 합침양전극-8」로 한다.

[실시예 53] (합침된 습윤형상의 전해질조성물로 이루어지는 양전극-1~8의 조제)

실시예 52와 같이 하여, 실시예 22~45에서 얻어진 「용액-9」 ~ 「용액-32」의 각각의 안에 실시예 52에서 얻어진 것과 같은 양극전극활물질시트를 침지하였다. 합침된 양극전극활물질시트를 열풍건조하여, 합침된 습기가 많은 형상의 전해질조성물로 이루어지는 양극전극을 작성하였다. 이들을 각각 「습윤형상 합침양전극-1」 ~ 「습윤형상 합침양전극-8」로 한다.

[실시예 54] (습윤형상막의 조제)

상기 실시예 46, 48, 50에 있어서 각각 얻어진 「고체형상막」을 에틸렌카보네이트-프로필렌 카보네이트 혼합용매(질량비 50:50)중에 침지시키는 것에 따라 습윤형상막을 얻었다.

[실시예 55] (합침된 습윤형상 전해질조성물로 이루어지는 양전극의 조제)

상기 실시예 52에 있어서 얻어진 「고체형상 전해질조성물」을 합침한 양전극」을 에틸렌카보네이트-프로필렌 카보네이트 혼합용매(질량비 50:50)중에 침지시켜 합침된 습윤형상 전해질조성물로 이루어지는 양전극을 얻었다.

[실시예 56] (리튬이온 2차전지의 조제)

통상의 방법에 의해서 얻어진 양전극과 음전극의 사이에 상기의 실시예 46에 있어서 얻어진 「고체형상막-1」을 끼워, 전해질소전지층을 형성하였다. 이 전해질소전지층을 쪼개어 1차형상으로 구부려 적층 소전지유니트를 형성하였다. 이 경우, 또한 다공성 폴리프로필렌필름을 끼우더라도 좋다. 이와 같이 하여 얻은 적층 소전지유니트를 알루미늄 라미네이트필름으로 덮고, 사방을 열융착에 의해 봉하여, 리튬이온 2차전지를 조제하였다. 해당 리튬이온 2차전지는 경량화, 박형화 및 안 전성의 향상이 달성되어, 개방된 이온전도성을 갖고, 2차전지로서 뛰어난 성능을 나타내는 것이었다. 마찬가지로 하여 실시예 46, 48, 50에 있어서 얻어진 「고체형상막-2~24」, 실시예 47, 49, 51에 있어서 얻어진 「습윤형상막-1~72」, 및 실시예 54에 있어서 얻어진 습윤형상막으로부터 리튬이온 2차전지를 조제하였다. 이

들의 리튬이온 2차전지도 경량화, 박형화 및 안전성의 향상이 달성되어, 개량된 이온전도성을 갖고, 2차전지로서 뛰어난 성능을 나타내는 것이었다.

[실시에 57] (리튬이온 2차전지의 조제)

실시에 52에서 얻어진 「합침된 고체형상 전해질조성물로 이루어지는 양극극-1~8」, 실시에 53에서 얻어진 「합침된 습윤형상 전해질조성물로 이루어지는 양극전극-1~8」, 및 실시에 55에서 얻어진 합침된 습윤형상 전해질조성물로 이루어지는 양극전극을 사용한 것 이외는 실시예 56과 같이 하여 리튬이온 2차전지를 조제하였다. 해당 리튬이온 2차전지도 경량화, 박형화 및 안전성의 향상이 달성되어, 개량된 이온전도성을 갖고, 이차전지로서 뛰어난 성능을 나타내는 것이었다.

[실시에 58] (전기 2중층 캐패시터의 조제)

전기 2중층 캐패시터 제조의 상법에 따라서, 도전층으로서 상기의 실시예 46에서 얻어진 「고체형상막-1」을 사용하고, 또한 다공성 폴리프로필렌필름을 끼워서, 얻어진 다중층을 두루 감았다. 이와 같이 하여 형성한 다중전해질유니트를 알루미늄 라미네이트필름으로 덮고, 사방을 열용착에 의해 봉하여, 전기 2중층 캐패시터를 조제하였다. 상기 전기 2중층 캐패시터는 경량화, 박형화 및 안전성의 향상이 달성되어, 개량된 이온전도성을 갖고, 전기 2중층 캐패시터로서 뛰어난 성능을 나타내는 것이었다.

또한, 실시예 46~51 및 54에서 얻어진 다른 고체형상막 및 습윤형상막을 각각 사용하여 같이 하여 전기 2중층 캐패시터를 조제하였다. 또한 상기 실시예 1~13의 전해질조성물을 합침한 양극극활물질들을 각각 사용하여, 마찬가지로 하여 전기 2중층 캐패시터를 조제하였다. 이들의 전기 2중층 캐패시터도 경량화, 박형화 및 안전성의 향상이 달성되어, 개량된 이온전도성을 갖고, 전기 2중층 캐패시터로서 뛰어난 성능을 나타내는 것이었다.

발명의 효과

이상과 같이, 본 발명에 의하면, (공)중합체 및 올리고머는, 각각 무해하고 또한 역가인 이산화탄소를 사용하여 용이하게 또한 경량적으로 고리형상 카보네이트기를 도입할 수가 있다. 이들의 (공)중합체 및 올리고머는, 유기용제에 이온전도매체에 가까운 이온전도성을 갖고 있고, 이것들의 재료로 이루어지는 전해질조성물, 해당 조성물로 이루어지는 막, 및 그것들을 사용한 전지 혹은 캐패시터를 경제적으로 제공할 수가 있다.

(57) 청구의 범위

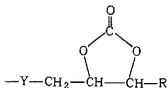
청구항 1.

고분자성분(A) 및 /또는 올리고머성분(B)과 전해질성분(C)을 함유하는, 전지 혹은 전기 2중층 캐패시터용 전해질조성물에 있어서,

상기 고분자성분(A)이, 적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 (공)중합체에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 하기 식(1)으로 나타나는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 측쇄로서 함유하는 (공)중합체(A-1) 및 /또는 적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 단량체에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 단량체를 (공)중합시켜 얻어진 하기 식(1)으로 나타나는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 (공)중합체(A-2)로서,

상기 올리고머성분(B)이, 분자중에 2개 이상의 에폭시기를 함유하는 올리고머에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 분자중에 2개 이상의 하기 식(1)으로 나타나는 고리형상 카보네이트기를 함유하는 올리고머인 것을 특징으로 하는 전해질조성물.

식(1)



(상기 식중의 Y는, 상기의 대응하는 (공)중합체(A-1) 또는 (A-2) 또는 올리고머의 주쇄에 대한 연결기이고, R은, 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

청구항 2.

제 1 항에 있어서, (공)중합체(A-1)가, 하기 식(2)로 나타내는 반복단위를 적어도 1개 갖는 (공)중합체여, 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 (공)중합체이며, (공)중합체(A-2)는, 하기 식(3)으로 나타내는 단량체에, 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 단량체의(공)중합체인 전해질조성물.

식(2) 식(3)



(상기 식 중의 X_1 는 α, β -불포화카르본산의 중합잔기를, X_2 는 α, β -불포화카르본산의 반응잔기를, Y는 연결기를, R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

청구항 3.

제 2 항에 있어서, α, β -불포화카르본산이, 각각 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레인산, 주마르산 및 이타콘산으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종류의 α, β -불포화카르본산인 전해질조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 (공)중합체가, 글리시딜메타크릴레이트의 단독중합체, 또는 글리시딜메타크릴레이트와 다른 단량체와의 공중합체인 전해질조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 고분자성분(A)이, 비가교(공)중합체 및 /또는 가교(공)중합체인 전해질조성물.

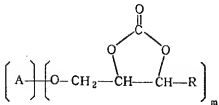
청구항 6.

제 1 항에 있어서, 분자중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 올리고머가, 다가(가수 2~10) 알콜, 폴리(중합도 2~22) 알킬렌(알킬렌기의 탄소수 3~6)글리콜, 폴리(중합도 2~10) 페놀 및 폴리(가수 2~4)카르복실산으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 폴리에폭시드인 전해질조성물.

청구항 7.

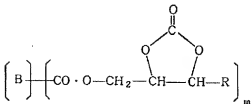
제 1 항에 있어서, 상기 올리고머성분(B)이, 하기 식(5)~(7)중 어느 하나로 나타나는 화합물인 전해질조성물.

식(5)



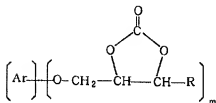
(식중의 A는 다가알콜 또는 글리콜의 잔기를 나타내고, m은 2 이상 또한 다가알콜 또는 글리콜의 수산기의 수 이하인 수치를 나타낸다. R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

식(6)



(식중의 B는 폴리카르본산의 잔기를 나타내고, m은 2 이상 또한 폴리카르본산의 카르복실기의 수 이하인 수치를 나타낸다. R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

식(7)



(식중의 Ar은 2개 이상의 수산기를 갖는 방향족화합물의 잔기를 나타내고, m은 2 이상 또한 상기 방향족화합물의 수산기의 수 이하인 수치를 나타낸다. R은 수소원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기를 나타낸다.)

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 전해질성분(C)이, 리튬이온, 나트륨이온, 칼륨이온, 암모늄이온 및 테트라알킬암모늄이온을 생성하는 화합물로부터 선택된 적어도 1종류의 화합물인 전해질조성물.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 전해질성분(C)이, 브롬화리튬, 옥소화리튬, 티오시안산리튬, 과염소산리튬, 4불화붕산리튬, 6불화인산리튬, 3불화비탄솔론산리튬, 리튬비스트리플루오로메탄술포닐아미드, 과염소산테트라에틸암모늄, 4불화붕산테트라에틸 암모늄 및 6불화인산테트라에틸암모늄으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종류의 화합물인 전해질조성물.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 비닐렌카보네이트, γ-부티롤락톤, 디에틸카보네이트 및 분자중에 1개의 고리형상 카보네이트기들을 갖는 고분자량 용제로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 유기용매를 더욱 함유하는 전해질조성물.

청구항 11.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 전해질조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전지 혹은 전기 2중층 캐패시터용 전해질막.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 유기용매 및/또는 올리고머성분(B)을 함유하고, 습윤상태인 전지 혹은 전기2중층 캐패시터용 전해질막.

청구항 13.

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 적도, 부직포, 적도 및/또는 부직포의 복합포, 및 다공성 폴리올레핀막으로부터 선택되는 적어도 1종의 형상유지재에 의해 형상이 유지되어 있는 전지 혹은 전기2중층 캐패시터용 전해질막.

청구항 14.

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 전해질조성물을 장전하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전지 혹은 전기 2중층 캐패시터.

청구항 15.

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 기재된 전해질막을 장전하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전지 혹은 전기 2중층 캐패시터.

청구항 16.

적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 (공)중합체에, 이산화탄소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 전해질조성물용 (공)중합체의 제조방법.

청구항 17.

제 15 항에 기재된 방법으로 얻어진 것을 특징으로 하는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기들을 함유하는 전해질조성물용 (공)중합체.

청구항 18.

적어도 1개의 에폭시기를 함유하는 단량체에 이산화탄소를 반응시키는 것에 의하여 얻어진 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 단량체를 (중)중합시키는 것을 특징으로 하는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 전해질조성물용 (공)중합체의 제조방법.

청구항 19.

제 18 항에 기재된 방법으로 얻어진 것을 특징으로 하는 적어도 1개의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 전해질조성물용 (공)중합체.

청구항 20.

분자중에 2개 이상의 에폭시기를 함유하는 올리고미에, 이산화탄소를 반응시키는 것을 특징으로 하는 분자중에 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 전해질조성물용 올리고머의 제조방법.

청구항 21.

제 20 항에 기재된 방법으로 얻어진 것을 특징으로 하는 분자중에 2개 이상의 고리형상 카보네이트기를 함유하는 전해질조성물용 올리고머.